

明 細 書

セキュリティ用再帰性反射シート及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、セキュリティ用再帰性反射シート及びその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来より、世界中どこの国でも正規登録された車両には、その車両に固有のナンバーが付与され、その車の前後にナンバープレートとして取り付けられている。しかし、近年自動車盗難が多発し、該盗難車両のナンバープレートを別の車両のナンバープレートに付け替えられる為、盗難車の摘発が困難になっている。その上ナンバープレートのみが盗難され、犯罪行為に悪用されるケースも増加傾向にある。
- [0003] このような問題を解決するために、車両情報及び偽造防止機能を備えたステッカーを車両の内側の窓に貼り付けることが提案されている。そのような透明な貼り付け対象に裏側から貼り付け、表側から観察するステッカーとしては、例えば、支持体上に文字情報及びバーコード等の車両情報を表示した印刷層と、該印刷層の上面にホログラム等を含み、形成された自己破壊性層とを含む、改ざん不可能な車両認識用ステッカーが提案されている(例えば、特許文献1参照)。この車両認識用ステッカーは、前記自己破壊性層側に粘着剤層を設け、その粘着剤層を介して貼り付け対象に貼り付けられる。このように一旦貼付された前記車両認識用ステッカーは、剥がすと前記自己破壊性層が破壊されるため、再利用不可能になるという特徴を有する。
- [0004] また、そのような透明な貼り付け対象に裏側から貼り付け、表側から観察するステッカーとしては、透明接着剤層、ホログラム層、および光透過抑制層が積層されている、裏貼り用ホログラムステッカーが知られている(例えば、特許文献2参照)。この光透過抑制層は、暗色系であり、ホログラム画像の視覚的コントラストを向上させるために、ホログラム層の背面に可視光の透過を抑制する。従って、貼り付け対象に貼り付けられた透明接着剤層の側から見ると、ホログラム層は光透過抑制層を背景に視認容易となる。なお、前記光透過抑制層としては、染料や顔料で適宜着色したプラスチック

クフィルム等を用いることができる。

- [0005] しかし、貼り付け対象上に貼り付けられた前記特許文献1の車両認識用ステッカーでは、貼り付け対象側から見て、自己破壊性層、文字情報等を含む印刷層、および支持体層の順序で設けられている。従って、貼り付けられたままの状態、支持体層を何らかの手段で削り取ると、印刷層に到達することが可能である。そして、印刷層を削り取り、マジックインキ等の手段を用いて文字情報等を変更した後に、別の印刷層を新たに形成することにより、該ステッカーを剥がさずに裏面側から偽造することが可能になるという問題があった。
- [0006] また、前記特許文献1の車両認識用ステッカーには、この問題を避けるために、印刷層を自己破壊型のフィルム上に形成したとしても、貼り付け対象側から見ると、自己破壊性層として用いたホログラム等の認証パターンが、該印刷層によって遮断され、識別困難となるという問題点があった。そうすると、偽造された文字情報等を含む印刷層を有するステッカーと、前記特許文献1の車両認識ステッカーを、貼り付け対象側から見て区別するのは困難になるので、容易に偽造ステッカーが用いられる恐れが高かった。
- [0007] また、貼り付け対象上に貼り付けられた前記特許文献2の裏貼り用ホログラムステッカーでは、貼り付け対象側から見て、透明接着剤層、ホログラム層、および光透過抑制層の順序で設けられている。従って、前記特許文献2には、文字情報等の画像を形成することは記載されておらず、たとえ画像が形成されたとしても暗色系の光透過抑制層を背景にすることになるため、画像が見づらくなるという問題があった。
- [0008] また、前記特許文献1および2に記載のステッカーの貼り付け対象として、車のスモークガラスのような着色ガラス、有色熱線遮断フィルム、金属蒸着されたフィルム等が貼られたガラス等がある。これらの貼り付け対象に貼り付けられた前記ステッカーを貼り付け対象側から見ると、前記ガラスによりステッカー上に印刷された画像が鮮明に識別できず、さらにホログラム層の認証パターンの識別も困難となる問題点があった。その上、このようなガラスに貼り付けられた前記ステッカーの印刷面は、前記貼り付け対象側から光を照射しても、前記ガラス等が光の透過を阻害するため、前記ステッカーの印刷面の画像を識別するのが非常に困難であった。

[0009] また、装飾性が付与された再帰性反射シートとして、透明な固着層表面に複数の透明球が埋め込まれ、再帰性反射シートの一部に透明球の配設されない透光部が固着層に設けられたものがある(例えば、特許文献3参照)。この透明球の背面に直接反射層を設けた場合と反射層を設けない場合があるが、いずれも透明球の配設されない部分が透光部であって、光が透過する設計にされている。この製造法は、まず、仮固着層表面に区画線部Kの印刷が行われ、透明球が仮固着層表面の区画線部K以外の部分へ埋め込まれ、次に、蒸着により仮固着層の透明球へ反射層を形成し、固着層表面を仮固着層の表面に沿わせて、押圧された後固着層から仮固着層が剥がされることによって、透明球が固着層に転写され、透明球が全く配設されない透光部が固着層へ設けられたものである。

[0010] 前記特許文献3において、透明球以外の部分には反射層が形成されていないので、表層側に文字情報及びバーコード等の車両情報を表示した印刷層またはホログラム等を配設したとしても、光透過部が存在するため、視認性が悪いという欠点があった。また、再帰性反射シートとして利用する場合、透明球の背面に直接反射層を形成しているため、露出レンズ型またはカプセルレンズ型としての用途用であって、透明球の上部に空気層が必要となり、セキュリティ用ステッカーとして利用するのは問題がある。また、製造方法においては、透明球を一旦仮固着層に埋め込んだ後、押圧により固着層に転写されるため、工程が煩雑であり、また、透明球が全く配設されない部分を光不透過性にする方法については記載されていない。ましてや昇華性染色剤を使用して画像を形成する場合には、当該画像形成時の加熱により前記した空気層が膨張してバブル状になり、シート外観が損なわれたり、該空気層を形成しているフィルムが破裂するなどして好ましくない。

特許文献1:特開2002-366036号公報

特許文献2:特開2000-206884号公報

特許文献3:特開2002-14212号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで、本発明は、偽造が困難であり、剥離すると再利用不可能であり、印刷された

画像が、着色ガラス等の貼り付け対象の影響を受けず視認可能であり、かつ夜間でも鮮明に視認可能であるセキュリティ用再帰性反射シートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、
表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用再帰性反射シートであって、
前記印刷樹脂層がマークを形成し、
前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、
前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、
前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。

- [0013] 本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートは、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記昇華性染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層と、前記昇華性染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層と、バインダー層と、高屈折率ガラスビーズと、印刷樹脂層と、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用画像付再帰性反射シートであって、
前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、前記表面樹脂層方向から前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。

発明の効果

- [0014] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記印刷樹脂層の位置と前記高屈折率ガラスビーズの配置位置が重複しないという、一般市場では入手困難である特殊な構成を有するので、偽造防止効果を向上させることが可能となる。また、本発明

のセキュリティ用再帰性反射シートは、貼り付け対象に貼り付けた後、剥離されると金属層が破壊されるので再利用不可能である。さらに、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記高屈折率ガラスビーズ等を含むので、印刷樹脂層に形成されたマークは、夜間でも鮮明に視認可能である。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの一例を示した断面図である。
- [図2]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示した断面図である。
- [図3]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示した断面図である。
- [図4]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示した断面図である。
- [図5]本発明のセキュリティ用再帰性反射シート原反の一例を示した断面図である。
- [図6]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。
- [図7]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。
- [図8]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。
- [図9]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。
- [図10]本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。
- [図11]本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの一例を示した断面図である。
- [図12]本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。
- [図13]画像が形成された、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示した図である。
- [図14]本発明の離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートの一例を示した断面図である。

[図15]本発明の離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示した断面図である。

[図16]本発明の離型材付きセキュリティ用画像付再帰性反射シートの一例を示した断面図である。

[図17]本発明の離型材付きセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明のセキュリティ用(画像付)再帰性反射シートは、前記表面層方向から前記セキュリティ用(画像付)再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複しない。従って、前記セキュリティ用(画像付)再帰性反射シートを前記表面層側から見ると、前記印刷樹脂層の部分は前記ガラスビーズに遮蔽されることなく、前記金属層まで透けて見える。その結果、本発明のセキュリティ用(画像付)再帰性反射シートにおいては、前記印刷樹脂層が形成するマークが、金属調に視認できる。
- [0017] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記バインダー層は、熱硬化型樹脂を含む組成物から形成されているのが好ましい。より好ましくは常温での硬化が抑制された熱硬化型樹脂、さらに好ましくは常温での硬化が進行しない熱硬化型樹脂を含む組成物から形成される。この時に使用される硬化剤としてはアミノ樹脂やブロックポリイソシアネート樹脂などが好適である。このような組成物から形成されると、前記印刷樹脂層を常温で硬化させる際、前記バインダー層が硬化するのを抑制し、後に前記バインダー層に熱粘着性能が充分保持されるからである。さらに、前記ガラスビーズを配置した後には、加熱することにより前記バインダー層を硬化させることができ、その結果、前記バインダー層中で前記ガラスビーズが充分固着でき、かつ前記焦点層と前記バインダー層との間に架橋が形成され、その結果、前記焦点層と前記バインダー層との層間密着性が向上できるからである。
- [0018] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記焦点層と前記金属層の間に、更に自己破壊性層を含むのが好ましい。また、前記自己破壊性層は、前記金属層との密着力が低い樹脂組成物から形成されるのが好ましい。一旦貼り付け対象

に貼り付けられたセキュリティ用再帰性反射シートを剥離すれば、前記セキュリティ用再帰性反射シートの金属層が破壊されて再使用ができなくなり好適であるからである。または、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいては、更に自己破壊性層を含み、前記金属層と前記自己破壊性層との間に前記粘着剤層が配置されるのが好ましい。この時に使用される前記自己破壊性層は、ホログラムまたは回折格子を含むフィルムまたは脆弱なフィルムもしくは担持フィルムに規則的もしくは不規則的な剥離処理を施したフィルムであるのが好ましい。車両等の窓ガラス外側に貼付された場合、窓ガラスの内側から見たときに、ホログラムまたは回折格子等が視認され、偽造されたかどうか容易に判断できるので、このようなフィルムが好ましい。また、一旦貼り付け対象に貼り付けられたセキュリティ用再帰性反射シートを剥離すれば、前記セキュリティ用再帰性反射シートの前記ホログラムまたは回折格子を含むフィルム等が破壊されて、再使用できなくなるので、このようなフィルムが好ましい。

[0019] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記表面層及び前記バインダー層が、同一の樹脂組成物から形成されているのが好ましい。前記表面層及び前記バインダー層を同一組成物とすることにより、前記表面層と前記バインダー層を単一層として一度に作製でき加工コストが削減できて好適である。

[0020] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートのうち、加熱により昇華性染色剤を画像形成樹脂層内部に浸透させて着色することが可能であるセキュリティ用再帰性反射シートであって、前記表面層は、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層とを含むのが好ましい。前記表面樹脂層と、前記画像形成樹脂層と、前記染料移行防止樹脂層を含むと、前記表面樹脂層側から前記画像形成樹脂層へ前記染色剤を導入し、加熱により前記染色剤を前記画像形成樹脂層内部に浸透させて画像を形成することが可能だからである。また、このように画像を形成するため、前記画像形成樹脂層中に層の厚み方向に画像が形成される。従って、画像に立体感があり、印刷層を削り取って改竄するのは不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0021] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記染料移行防止樹脂層は

、ガラス転移温度(T_g)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるのが好ましい。このような染料移行防止樹脂層を含むので、経時的に該昇華性染色剤が粘着剤層に移行して、画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。従って、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層に形成された画像は、長期にわたって安定である。さらには、このように染料移行防止樹脂層を設けることにより、前記セキュリティ用再帰性反射シートのバインダー層に可塑剤等を添加して柔軟性を付与できるので、3次元曲面の貼り付け対象面に貼り付ける際に該曲面に追従させるのに必要なセキュリティ用再帰性反射シートの可撓性と伸びを得ることが可能となるからである。

[0022] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記染料移行防止樹脂層の膜厚は、1 μ m以上100 μ m以下であるのが好ましい。前記膜厚が1 μ m以上であれば十分に染料移行防止効果が発揮されるからである。前記膜厚が100 μ m以下であると剛直性を回避できるので基材への貼付が容易になるからである。前記膜厚は、好ましくは2 μ m以上80 μ m以下、さらに好ましくは3 μ m以上60 μ m以下である。

[0023] また、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記染料移行防止樹脂層は、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであるのが好ましい。このような2軸延伸フィルムであれば、経時的に該昇華性染色剤が粘着剤層に移行して、画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。従って、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層に形成された画像は、長期にわたって安定である。

[0024] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記2軸延伸フィルムの150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率は、1.0%以下であるのが好ましい。このような低収縮率の2軸延伸フィルムを使用することにより、加熱された時に発生するシワや筋を抑制できるからである。

[0025] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記画像形成樹脂層は、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含有する樹脂層であるのが好ましい。低分子量化合物の含有量を低減することにより、前記画像形成樹脂層から染料が移行されるのを防止することができるからである。

- [0026] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シート原反は、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートのための原反であり、表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層および金属層をこの順に備え、前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シート原反の厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。
- [0027] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法は、表面層上にバインダー層を積層し、前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成し、前記印刷樹脂層を常温で硬化させ、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱し、ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込み、前記バインダー層上、前記印刷樹脂層及び前記高屈折率ガラスビーズ上に焦点層を積層し、前記焦点層上に金属層を形成し、前記金属層上に粘着剤層を形成することを含む。
- [0028] この製造方法によれば、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで加熱しても、前記印刷樹脂層は粘着性が発現しないので、高屈折率ガラスビーズを前記バインダー層に埋め込んでも前記印刷樹脂層が形成されている部分には埋め込まれることがない。従って、前記セキュリティ用再帰性反射シートを前記表面層側から見ると、前記印刷樹脂層の部分は前記ガラスビーズに遮蔽されることなく、前記金属層まで透けて見える。その結果、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいては、前記印刷樹脂層が形成するマークが、金属調に視認できる。
- [0029] 前記表面層が、表面から順に、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記昇華性染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記昇華性染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層とを含み、前記染料移行防止樹脂層上にバインダー層を積層することを含むのが好ましい。前記表面樹脂層と、前記画像形成樹脂層と、前記染料移行防止樹脂層を含むと、前記表面樹脂層側から前記画像形成樹脂層へ前記染色剤を導入し、加熱により前記染色剤を前記画像形成樹脂層内部に浸透させて画像を形成することが可能だからである。また、このよ

うに画像を形成するため、前記画像形成樹脂層中に層の厚み方向に画像が形成される。従って、画像に立体感があり、印刷層を削り取って改竄するのは不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0030] 本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートは、前記のように、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記昇華性染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層と、バインダー層と、高屈折率ガラスビーズと、印刷樹脂層と、焦点層と、金属層と、粘着剤層とをこの順に備え、前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、前記表面樹脂層方向から前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。このようなセキュリティ用画像付再帰性反射シートは、透明性に優れた昇華性染色剤を昇華させて、層の厚み方向に画像を形成された印刷層を含むので、画像に立体感があり、印刷層を削り取って改竄するのは不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。前記焦点層と前記金属層との間に、更に自己破壊性層を含むのが好ましい。または、更に自己破壊性層を含み、前記金属層と前記自己破壊性層との間に前記粘着剤層が配置されるのが好ましい。前記表面樹脂層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層、前記粘着材層および前記自己破壊性層としては、前記セキュリティ用再帰性反射シートのものと同様のものが好ましい。また、前記印刷層の樹脂は、前記セキュリティ用再帰性反射シートの前記画像形成樹脂層と同様のものが好ましい。

[0031] 前記表面樹脂層、前記昇華性染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された前記印刷層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層および前記粘着剤層をこの順に備える本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法(以下、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方

法と称する)は、転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させ、その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させて、印刷層を得、前記転写紙を除去することを特徴とする。なお、この本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法で用いる本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記表面樹脂層、前記画像形成樹脂層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層および前記粘着剤層をこの順に備えるものである。この製造方法により、前記表面樹脂層側から、昇華性染色剤を昇華させて染色することにより前記画像形成樹脂層内部に画像を形成しているので、文字情報のみならず車両の写真画像等を鮮明な画像として得ることができる。さらに、前記染料移行防止樹脂層により、経時的に該昇華性染色剤が粘着剤層に移行することにより画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。

- [0032] 前記表面樹脂層、前記昇華性染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された前記印刷層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層および前記粘着剤層をこの順に備える、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法(以下、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法と称する)は、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層上に、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層からフィルム状態で剥離することが可能である剥離性インク受容層を形成し、前記インク受容層に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させて、印刷層を得、前記剥離性インク受容層を剥離することを特徴とする。なお、この本発明のセキュリティ用画像付再帰

性反射シートの第2の製造方法で用いる本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記表面樹脂層、前記画像形成樹脂層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層および前記粘着剤層をこの順に備えるものである。この製造方法により、前記画像形成樹脂層に画像を形成する場合、前記インク受容層への画像の印刷工程、昇華染色工程が自動化されるため、簡便にセキュリティ用再帰性反射シートを製造することができるので好適である。

- [0033] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シート及びその製造方法を実施形態に基づいて以下に詳細に説明する。

(実施の形態1)

図1は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート100は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。

- [0034] 前記表面層1及び前記バインダー層2の材質としては、具体的には、例えば反応性官能基を含有するフルオロオレフィン系共重合体、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、反応性官能基を有するアクリル系重合体をベース樹脂成分とし、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネートの如き硬化剤及び／又は硬化触媒を配合したものは前記表面層に使用可能であり、前記バインダー層用の硬化剤としては、常温硬化型ではないアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート等の常温で硬化しない硬化剤が使用可能である。前記表面層1及び前記バインダー層の材質として挙げた樹脂成分は、単独で使用しても良いし、2種以上の混合物として使用することもできる。前記表面層1及び前記バインダー層2に使用する樹脂の形態としては、溶液型、非水分散型、水溶性タイプ、水分散タイプのいずれもが使用可能であるが、溶液型が特に好ましい。なお、前記バインダー層2を形成する樹脂組成物の分子量が高ければ高いほど、常温でのタックを低減させられるので好ましい。また、前記バインダー層2の乾燥膜厚は、例えばガラスビーズの粒子径の10〜90%、好ましくは20〜80%、さらに好ましくは30〜70%に設

定されるのが好適である。

- [0035] 前記表面層1は、例えば、工程用フィルムとしてのポリエステルフィルム上に塗布乾燥して形成され、更にその上にバインダー層が積層される。前記表面層1は必要に応じて2層以上の多層構造を有しても良い。また、表面層1とバインダー層2を同一組成物で構成する事により、前記表面層とバインダー層を同一層として構成する事も可能である。この時には、工程用フィルム上に直接バインダー層用樹脂を塗布乾燥して形成し、バインダー層を表面層の分だけ厚く形成すればよい。この工程用フィルムは、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程途中または最終工程終了後、必要に応じて剥離される。
- [0036] また、前記表面層1として、ポリエステル系樹脂フィルムを使用すれば、前記表面層1を製造するときに用いる工程用フィルムが、表面層1としての役割も兼ね備えているので、そのまま前記表面層1として使用でき好ましい。前記表面層1は、延伸されたフィルムが好ましく、さらに好ましくは2軸延伸されたフィルムである。
- [0037] さらに、前記バインダー層2の材質としては、熱硬化型樹脂を含む組成物がより好ましい。このような組成物から形成された前記バインダー層2は、熱粘着性を保持するために系としては熱硬化成分を含むが未だ熱可塑の状態であるように、常温での硬化が抑制された熱硬化型樹脂、さらに好ましくは常温での硬化が進行しない熱硬化型樹脂を含む組成物から構成するのが好適である。これにより本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例において、加熱により前記バインダー層2に粘着性を発現させることが可能となる。さらには、 $172\text{gf}/\text{cm}^2$ ($1.687\text{N}/\text{cm}^2$) の荷重で常温で10日間ブロックテストした時、前記バインダー層2と、支持フィルムとして前記表面層1及び前記バインダー層2を製造するときに用いる工程用フィルム裏面とがブロック現象を起こさない樹脂組成物がさらに好適である。
- [0038] 前記高屈折率ガラスビーズ3は、例えば屈折率2.00〜2.40、好ましくは2.10〜2.30のものが挙げられる。屈折率が2.0以上であると、前記焦点層の必要とされる膜厚が厚くなりすぎないので、前記焦点層成形時の加熱温度で、ガラスビーズの球径と同心円に樹脂を成形するのが容易になるからである。また、屈折率が2.4以下であると、そのような屈折率の前記ガラスビーズを、結晶化を防止して、透明なガラス

ビーズを精度よく工業的に生産することが容易であるからである。また、その粒子径は、例えば5〜300 μm 、好ましくは20〜100 μm のものが挙げられる。前記ガラスビーズの粒子径が5 μm 以上であれば、前記焦点層の必要とされる膜厚が極度に薄すぎず、膜厚のコントロールが可能であるからである。前記ガラスビーズの粒子径が、300 μm 以下の場合、前記焦点層の必要とされる膜厚が厚くなりすぎないので、前記焦点層成形時の加熱温度で、ガラスビーズの球径と同心円に樹脂を成形するのが容易になるからである。

[0039] 前記印刷樹脂層4は、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成される。このような組成物から形成される前記印刷樹脂層4は、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例において、前記印刷樹脂層4を形成した後、溶剤を揮発させてから、常温で硬化させるために一度巻き取る必要がある。この時の前記印刷樹脂層4は、タックフリーであるのが好ましい。前記印刷樹脂層4は、このように巻き取られて常温で硬化を進行させておけば、加熱により前記バインダー層2に粘着性を発現させるときに、粘着性の発現を抑制できるからである。前記印刷樹脂層4の材料としては、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ユリア系樹脂、ケイ素系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂等の樹脂と前記樹脂に導入された反応性官能基と常温で反応する硬化剤及びまたは硬化触媒との反応により常温で3次元硬化できる組成物が挙げられる。

[0040] 前記焦点層5は、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂等をベースポリマー成分とする組成物から形成される。これら組成物は非架橋タイプとして使用できるし、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネートの如き硬化剤を配合して熱硬化タイプとしても使用することができる。

[0041] 前記金属層6は、例えばアルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、クロム、マグネシウム、亜鉛等の金属から形成することができ、なかでも、作業性、金属層の形成し易さ、光の反射効率耐久性等を考慮すると、アルミニウム、クロムまたはニッケルが好ましい。また、前記金属層6は、2種以上の金属から成る合金で形成してもよい。前記金属層6の厚さは、使用する金属によって異なるが、例えば5〜200nm、好ましくは10〜10

0nmである。上記金属層6の厚みが5nm以上の場合は、金属層の隠ぺい性が充分であるので、反射層としての目的を充分果せるからである。また、逆に上記金属層6の厚みが200nm以下の場合は、金属層にクラックが発生しづらく、コストも抑えられるので好ましい。

[0042] 前記粘着剤層7は、通常の粘着剤を用いて、製造することができる。厚みも特に限定されない。

[0043] 前記粘着剤としては、アクリル酸エステル共重合体からなるアクリル系、シリコーンゴムとシリコーンレジンからなるシリコーン系、天然ゴムや合成ゴムからなるゴム系粘着剤が適用できる。ゴム系粘着剤としては天然ゴム、合成ゴム、再生ゴムを主体としており、それに粘着付与剤、老化防止剤、の3成分からなり、必要に応じて軟化剤、架橋剤、充填剤など種々の材料が選択することができる。アクリル系粘着剤としては溶剤型とエマルジョン型、水溶性型の水性型およびホットメルト型、液状硬化型の無溶剤型が使用でき、とりわけ溶剤型は耐候性、耐熱老化性に優れ、長期信頼性の高い永久接着あるいは再剥離性能を維持できて好ましい。さらに耐熱性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性を向上させるために官能基を有するモノマーをベースポリマー中に組み込んで該官能基と反応する架橋剤と使用すればさらに好適である。官能基を有するアクリルモノマーとしてはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアמיד、N-メチロールメタクリルアמיד、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられ、架橋剤としてはメラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂、金属キレート、-COOH含有ポリマー、酸無水物、ポリアミン等が挙げられるが、加熱して昇華性の染色剤を画像形成樹脂層に浸透させる時に耐熱変色適性が要求される。また前記加熱時にホルムアルデヒド等の有害物質や刺激性成分の発生を抑制するには、エポキシ樹脂、金属キレート、脂肪族ポリイソシアネート等の硬化剤の適用がさらに好ましい。さらに低温での接着剤やポリオレフィンへの接着性を補う目的で粘着付与剤を必要に応じて使用すればよい。またシリコーン系粘着剤は耐熱性、耐寒性を特に要求される場合に適用するのが望ましい。

- [0044] 前記セキュリティ用再帰性反射シートに含まれる前記マークとしては、ナンバープレート、発効日、国旗(県章、州章等の公章)、車両の写真画像、前記車両情報の一部または全部と対応付けられたバーコード等の車両情報、所有者名義等の個別情報、該セキュリティ用再帰性反射シート全面に薄く印刷したシンボルマーク等が挙げられる(図13参照)。これらの画像を組み合わせて印刷することにより、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの偽造防止性能を更に向上させることが可能である。
- [0045] また、より高いセキュリティ性能が要求される場合は、より大きな情報量を入力できるICユニットを使用することができる。この場合には、後述する表面樹脂層11の表面にICユニットを粘着剤層または接着剤層を介して積層すればよい。さらに、ICユニットの上に脆弱性のフィルムを粘着剤または接着剤層を介して貼付ければ、ICユニットの貼り替え等が不可能となり、偽造防止性が向上してさらに好適である。また、前記表面樹脂層11上にICユニットを貼付するスペースを設けておき、該スペースの下に対応する部分の後述する画像形成樹脂層12には画像を形成しないようにしておくのが好ましい。ICユニットを貼付したスペース下層の前記画像形成樹脂層12に画像が形成されていると、昇華性染色剤が経時的に前記表面樹脂層11を通過してICユニットの粘着剤層に移行することにより画像の輪郭のぼやけ等が発生して、画像が不鮮明になることがあるからである。
- [0046] ICユニットとしては、例えば非接触型で近接型のICユニットが挙げられ、CPU:中央演算子、RAM:一般データ用高速メモリ、ROM:プログラム格納のための呼び出し専用のメモリ、EEPROM:データ格納のために使用する読み出し専用のメモリ、インターフェイス:ICカードと外部との通信制御を実施、コプロ:RSAのデータを高速に実行するための専用プロセッサ、これらを接続するアンテナコイルを備えているのが好ましい。
- [0047] (実施の形態2)
- 図2は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート200は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、自己破壊性層8、金属層6、および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。

- [0048] 前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6および粘着剤層7については、実施の形態1で前述のとおりである。
- [0049] 前記自己破壊性層8は、前記金属層6との密着力が低い樹脂組成物を用いて形成されるのが好ましい。この樹脂組成物としては、例えば、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂等をベースポリマー成分とする組成物が挙げられる。前記自己破壊性層8は、規則的なあるいは不規則的なパターンを有していてもよい。
- [0050] (実施の形態3)
- 図3は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート300は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、粘着剤層7及び自己破壊性層18の順に、積層されて構成されている。
- [0051] 前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6および粘着剤層7については、実施の形態1で前述のとおりである。
- [0052] 前記自己破壊性層18としては、前述のように、任意に所定のパターンを有する、ホログラムまたは回折格子を含むフィルム、或いは脆弱なフィルムや担持フィルムに規則的もしくは不規則的な剥離処理を施した自己破壊性フィルム等であるのが好ましい。
- [0053] この場合に、車両等の窓ガラスに貼付できるようにするには、別途離型フィルム上に形成した粘着剤層を自己破壊性層上に向かい合うように貼り合わせるなどして、実施の形態1と同様に自己破壊性層上に粘着剤層を形成しておけばよい。
- [0054] 前記ホログラムとしては、平面ホログラム、体積ホログラムのいずれでもよく、平面ホログラムの場合、レリーフホログラムが量産性、耐久性およびコストとの面から好ましく、体積ホログラムの場合、リップマンホログラムが画像再現性および量産性の面から好ましい。その他、フルネルホログラム、フラウンホーファホログラム、レンズレスフーリエ変換ホログラム、イメージホログラム等のレーザー再生ホログラム、およびレインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、さらに、それらの原理を利用したカラーホログラム、コンピュータホログラム、ホログラムディスプレイ、マルチプレックスホログラム、

ホログラフィックステレオグラム等を用いることができる。

[0055] また、前記回折格子としては、ホログラフィック回折格子、電子線描画装置等により機械的に形成した回折格子等を用いることができる。

[0056] また、脆弱なフィルムを形成する樹脂としては、例えば、比較的低重合度のポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ニトロセルロース樹脂、アセチルセルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体の熱可塑性樹脂、そして、これらの樹脂複合系の透明な紫外線硬化型ポリマー樹脂、またはこれらの樹脂複合系の透明な電子線硬化型ポリマー樹脂、さらに、低重合度の不飽和ポリエステル、ウレタン、エポキシ系の透明な熱硬化型ポリマー樹脂、そして、これらの樹脂複合系の紫外線硬化型モノマー樹脂、またはこれらの樹脂複合系の電子線硬化型モノマー樹脂、さらに、ポリエステル系もしくはウレタン系の熱硬化性モノマー樹脂、シリコン樹脂、パラフィンワックス、アマニ油など乾性油系の透明ニスなどが挙げられる。担持フィルムの例としては、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、アクリル樹脂系フィルム及びセルロース樹脂系フィルム等がある。

[0057] 剥離処理剤は、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、塩化ゴム系樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、セルロース系樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂あるいはこれらにオイルシリコン、脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛を添加したもの等が挙げられる。また、無機物を使用してもよい。

[0058] (実施の形態4)

図4は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート400は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。前記表面層1は、表面樹脂層11、画像形成樹脂層12および染料移行防止樹脂層13の順に積層されて構成されている。

[0059] 前記バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、および粘着剤層7については、実施の形態1で前述のとおりである。

[0060] 前記表面樹脂層11は、前述のように、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染

色剤を通過させるものが好ましい。このような表面樹脂層11の材質として、オレフィン系の樹脂すなわちポリエチレン、ポリプロピレンなど、ビニルアルコール系の樹脂すなわちポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂など、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、またはこれらの混合物等が挙げられる。中でも、前記表面樹脂層11の材質としては、フッ素系樹脂やシリコン変性アクリル樹脂を主成分とする合成樹脂が好ましい。これらは、耐紫外線適性が高く、また、染色剤との非親和性が高いからである。

- [0061] 前記表面樹脂層11は、任意に添加剤等を含んでもよい。また、前記表面樹脂層11の乾燥膜厚は、例えば約 $1\mu\text{m}$ 〜約 $80\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $2\mu\text{m}$ 〜約 $60\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは約 $3\mu\text{m}$ 〜約 $40\mu\text{m}$ である。
- [0062] フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂としては、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体等のフルオロオレフィン系共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等のフッ素系樹脂が挙げられる。
- [0063] フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂を用いて表面樹脂層を製造するには、例えばフルオロオレフィン系共重合体からなるフッ素系樹脂を、溶液流延法(キャスト法)等の加工方法にてフィルム状に形成する方法が好ましい。また、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤および／または硬化触媒との反応により、フィルム状に形成する方法がより好ましい。
- [0064] シリコン変性アクリル樹脂を主成分とする合成樹脂の具体的な代表例を示すと、下記のことを挙げることができる。
- (1) 加水分解性シリル基を持つビニル系単量体を共重合したビニル系共重合体に、加水分解触媒を加え、硬化フィルムとしたもの。
 - (2) アミノ基および／またはカルボキシル基を持つビニル系単量体を共重合したビニ

ル系共重合体に、一分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を併せ持った化合物を加え、硬化フィルムとしたもの。

(3) シリコン樹脂をグラフト重合した、水酸基を有するビニル系共重合体に、ポリイソシアネート化合物を加え、硬化フィルムとしたもの。

(4) シリコン樹脂をグラフト重合した、加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体に、加水分解触媒を加え、硬化フィルムとしたもの。

[0065] 前記表面樹脂層11は、また、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの最外層に位置するため、印刷層より外側に位置し、前記印刷層中の画像を形成する染色剤を、紫外線、ガラスクリーナー、水等から保護でき、耐久性を向上させることも可能である。

[0066] 前記表面樹脂層11、前記画像形成樹脂層12および前記染料移行防止樹脂層13に含まれる添加剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等が挙げられる。これらは、単独または組み合わせて用いてもよい。これら添加剤を含有させることにより、前記表面樹脂層11、前記画像形成樹脂層12および前記染料移行防止樹脂層13の耐久性を、よりいっそう向上させることができるからである。

[0067] 前記紫外線吸収剤としては公知のものを使用でき、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、サリチレート系およびシュウ酸アニリド系等を用いることができる。前記光安定化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ヒンダードアミン系化合物等を用いることができる。前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等を用いることができる。

[0068] なお、前記表面樹脂層11、前記画像形成樹脂層12および前記染料移行防止樹脂層13に含まれる前記添加剤は、分子量が大きいものを用いるのが好ましい。分子量が大きい紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等の添加剤を使用すると、前記表面樹脂層からの相分離によるフェーズの出現、ブリードアウト、前記表面樹脂層側から行う加熱処理の際に前記添加剤が揮発する現象といった問題を抑制できるからである。

[0069] 前記画像形成樹脂層12は、前述のように、昇華性染色剤と親和性があり、前記昇

華性染色剤により、層の厚み方向に画像を形成することが可能な層が好ましい。

- [0070] 前記画像形成樹脂層12の材質としては、前記昇華性染色剤と親和性のある合成樹脂を使用するのが好ましい。昇華拡散してきた昇華性染色剤を効率良く捕捉して、高濃度に発色させることができるからである。前記画像形成樹脂層12の材質としては、耐熱性のある樹脂がより好ましい。昇華染色時の加熱温度約150℃～約200℃で著しく軟化したり、タック(べた付きいわゆる粘着性のこと)が発現したりすることのないからである。前記画像形成樹脂層12の材質としては、放射線で硬化する樹脂を使用するのが更に好ましい。放射線の有用な形態は、電子線、紫外線、核放射線、極超短波放射線、および熱を包含し、前記放射線で硬化する物質は当業界では周知である。
- [0071] 前記画像形成樹脂層12は、分子量1300以下、好ましくは分子量2000以下、より好ましくは3000以下の低分子化合物の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含む層であるのが好ましい。前記低分子量化合物は、一旦定着した昇華性染色剤を徐々に拡散させ、その結果、前記画像形成樹脂層12中の画像の輪郭が不鮮明になる等の問題を発生させるからである。なお、前記画像形成樹脂層12中の低分子量化合物の含有量は、0重量%以上20重量%以下、好ましくは0重量%以上15重量%以下、より好ましくは0重量%以上10重量%以下である。
- [0072] 前記画像形成樹脂層12中、可塑剤等の添加物を含むことができるが、その含有量は低いほうが好ましい。前記添加物は、一旦定着した昇華性染色剤を徐々に拡散させ、その結果、前記画像形成樹脂層12中の画像の輪郭が不鮮明になる等の問題を発生させる可能性があるからである。
- [0073] 前記画像形成樹脂層12には、70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上の紫外線をカットできる程度の紫外線吸収剤を前記画像形成樹脂層12に均一に分散し含有させるのが、染色剤を紫外線等から保護する上で好ましい。このような要求特性を満足する前記画像形成樹脂層12の材質としては、具体的にはアクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等の合成樹脂が使用可能である。
- [0074] 前記画像形成樹脂層12の乾燥膜厚は、例えば約3～約100 μm 、好ましくは約5

ー約80 μ m、さらに好ましくは約10 μ mー60 μ mである。

- [0075] 前記染料移行防止樹脂層13としては、前述のように、ガラス転移温度(T_g)が70℃以上かつSP値(Solubility Parameter,溶解性パラメーター)9.0以上のビニル系樹脂を主体とする樹脂層であるのが好ましい。前記染色剤の移行を防止することが可能となるからである。前記染料移行防止樹脂層13としては、とりわけアクリル系樹脂を主成分とする樹脂で形成するのが好ましい。
- [0076] 前記T_g値は、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは90℃以上である。前記T_g値が70℃以上であれば、真夏の屋外のような高温時でも、前記昇華性染色剤の移行を十分に防止できるからである。
- [0077] 前記SP値は、好ましくは9.25以上で、さらに好ましくは9.50以上である。ここで言うSP値とは、樹脂の極性を表すパラメーターであり、SP値が高い程樹脂の極性が高いことを表わしている。
- [0078] SP値は、以下に述べる方法で測定することができるが、アクリル系樹脂がアクリル系共重合体である場合、そのSP値は、用いるアクリル系単量体のホモポリマーのSP値を予め測定することにより、予測することができる。即ち、共重合体を構成する個々のアクリル系単量体の重量分率とホモポリマーのSP値を乗じたものの和で、アクリル系共重合体のSP値を推定することができる。
- [0079] 例えば、アクリル系単量体のホモポリマーのSP値の実測例は、メチルメタクリレート
のホモポリマー＝10.6、*n*-ブチルメタクリレートのホモポリマー＝8.4、エチルメタクリレート
のホモポリマー＝9.5、 β -ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー＝11.5、*n*-ブチルアクリレートのホモポリマー＝8.6である。
- [0080] 前記の測定値を用いて、アクリル系共重合体、例えば、メチルメタクリレート/*n*-ブチルアクリレート/ β -ヒドロキシエチルメタクリレート＝50/40/10(重量比)からなる共重合体のSP値は、 $(10.6 \times 0.5) + (8.6 \times 0.4) + (11.5 \times 0.1) = 9.89$ と推測される。この共重合体のSP値の推測値9.89は、以下の方法で実測した9.92に近い数値である。
- [0081] アクリル系樹脂のSP値の測定方法は次の通りである。
樹脂固形分の0.5gを100mlマイヤーフラスコに秤量し、テトラヒドロフラン(THF)10

mlを加えて樹脂を溶解する。得られた溶液を液温25℃に保持し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、50mlビュレットを用いてヘキサンを滴下していき、溶液に濁りが生じた点(濁点)の滴下量(Vh)を求める。

次に、ヘキサンの代わりに脱イオン水を使用したときの、濁点における滴下量(Vd)を別途求める。

[0082] 得られたVhおよびVdから、UH,CLARKE [J.Polym.Sci.A-1, Vol.5, 1671-1681 (1967)]により示された下記式を用いて、樹脂のSP値 δ を求めることができる。

$$\delta = [(V_{mh})(1/2) \delta_{mh} + (V_{md})(1/2) \delta_{md}] / [(V_{mh})(1/2) + (V_{md})(1/2)]$$

ここで、

$$V_{mh} = (V_h \cdot V_t) / (\phi_h \cdot V_t + \phi_t \cdot V_h),$$

$$V_{md} = (V_d \cdot V_t) / (\phi_d \cdot V_t + \phi_t \cdot V_d)$$

$$\delta_{mh} = \phi_h \cdot \delta_h + \phi_t \cdot \delta_t,$$

$$\delta_{md} = \phi_d \cdot \delta_d + \phi_t \cdot \delta_t$$

ϕ_h , ϕ_d , ϕ_t ; 濁点における、ヘキサン, 脱イオン水, THFの体積分率

($\phi_h = V_h / (V_h + 10)$, $\phi_d = V_d / (V_d + 10)$)

δ_h , δ_d , δ_t ; ヘキサン, 脱イオン水, THFのSP値

V_h , V_d , V_t ; ヘキサン, 脱イオン水, THFの分子容(ml/mol)

アクリル系樹脂を製造するときに使用するビニル系単量体としては、

スチレン、 α -メチルスチレン、p-(*t*-ブチル)スチレンまたはビニルトルエンのようなビニル芳香族系単量体;

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレートまたはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートのような、各種の(メタ)アクリレート類;

マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のような不飽和ジカルボン酸と1価のアルコ

ールとのジエステル類；

酢酸ビニル、安息香酸ビニル、“ベオバ”(ジャパン エポキシ レジン社製、ビニルエステルの商品名)のようなビニルエステル類；

“ビスコート 8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM”(大阪有機化学社製、含フッ素系アクリル単量体の商品名)、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-イソプロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートのような(パー)フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類または不飽和ポリカルボン酸エステル類のような、含フッ素重合性化合物；

(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドまたはアルコキシ化N-メチロール化(メタ)アクリルアミドのような、アミド結合含有ビニル系単量体類；

ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートのような、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類；

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような、カルボキシ基含有ビニル系単量体類；

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートのような、水酸基含有(メタ)アクリレート類；

(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、(β -メチル)グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル(メタ)アクリレートのような、その他の共重合性ビニル系単量体等が挙げられる。

[0083] 前記染料移行防止樹脂層13に使用するアクリル系樹脂は、前述のようなビニル系単量体類を用いて、常圧下または加圧下で、回分式、半回分式または連続式の溶液重合法などの公知の重合(反応)方法により、製造することができる。その際、アゾ

ビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの公知のラジカル発生重合触媒を、重合条件に応じて単独または数種を混合して使用することができる。

[0084] 前記溶液重合法で用いる溶剤は、トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類等の溶剤から適宜選択して使用することができる。

[0085] 次にSP値9.0以上のアクリル系樹脂の製造例を説明する。

(参考例1)

攪拌装置、温度計、不活性ガス導入口およびコンデンサーを備えた四ツロフラスコに、酢酸*n*-ブチルの1000部を仕込み、110℃に昇温する。つぎに、メチルメタクリレートの650部、*n*-ブチルメタクリレートの245部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの100部、メタクリル酸の5部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの15部からなる混合物を、110℃で4時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を110℃に保ちながら6時間反応を続け、不揮発分約50%のアクリル系共重合体(a-1)を得た。乾燥後、得られたアクリル系共重合体(a-1)のSP値を測定したところ、10.16であった。

[0086] (参考例2～6)

ビニル系単量体の比率を表1に示す比率のように変更した以外は参考例1と同様にして、アクリル系共重合体(a-2)～(a-6)を得た。乾燥後に測定した、これらのSP値も表1に示す。

[0087] [表1]

ビニル系単量体 (部)	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6
スチレン	100	200	—	200	—
メチルメタクリレート	200	500	800	—	400
エチルメタクリレート	200	—	—	450	—
エチルアクリレート	—	—	190	—	100
n-ブチルメタクリレート	100	200	—	—	300
t-ブチルメタクリレート	—	—	—	200	—
n-ブチルアクリレート	195	95	—	150	190
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	200	—	—	—	—
メタクリル酸	5	5	10	—	10
S P 値	9.79	9.64	10.49	9.02	9.54

[0088] 前記染料移行防止樹脂層13は、このようなアクリル系樹脂を主成分とする樹脂を未硬化で使用するか、あるいは反応性官能基を有するアクリル系樹脂と、この反応性官能基と反応する硬化性物質と共に使用して、架橋された三次元構造のポリマーとして使用すれば、昇華性染色剤の移行を防止でき好適である。

[0089] 前記染料移行防止樹脂層13は、任意に添加剤を含んでもよい。

[0090] 前記染料移行防止樹脂層13の乾燥膜厚は、例えば約1 μ mー約100 μ m、好ましくは約2 μ mー約80 μ m、さらに好ましくは約3 μ mー約60 μ mである。

[0091] また、前記染料移行防止樹脂層13は、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延延伸された2軸延伸フィルムであるのが好ましい。前記染料移行防止樹脂層13は、150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるのがより好ましい。前記2軸延伸フィルムの延伸率は、好ましくは50%以上、より好ましくは100%以上、さらに好ましくは200%以上である。前記延伸倍率は、10%以上であれば、昇華性染色剤の移行を充分防止できるからである。また、前記2軸延伸フィルムは、加熱により定長またはリラックスさせて、ガラス転移温度以上の温度でアニール加工を実施するのが好ましい。加熱により昇華性の染色剤を樹脂内部に浸透させて着色するときの熱によって2軸延伸フィルムが収縮することによるシ

ワや筋の発生を抑制できるからである。前記収縮率は、好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下である。収縮率が1.0%以下であれば、前記加熱時に2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。前記2軸延伸フィルムとしては、特にポリエステルフィルムが好ましい。

[0092] なお、本発明で使用される昇華性染色剤としては、大気圧下、70〜260℃の温度で昇華または蒸発する染料が好ましい。そのような昇華性染色剤としては、例えば、アゾ化合物、アントラキノン類、キノフタロン類、スチリル類、ジフェニルメタン類、トリフェニルメタン類、オキサジン類、トリアジン類、キサンテン類、メチン化合物、アゾメチン化合物、アクリジン類、ジアジン類等の染料および塩基性染料が挙げられる。中でも、前記染色剤としては、1,4-ジメチルアミノアントラキノン、臭素化または塩素化1,5-ジヒドロキシ-4,8-ジアミノアントラキノン、1,4-ジアミノ-2,3-ジクロロアントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシアントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシ-2-(β -メトキシエトキシ)アントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシ-2-フェノキシアントラキノン、1,4-ジアミノアントラキノン-2-カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルまたはブチルエステル、1,4-ジアミノ-2-メトキシアントラキノン、1-アミノ-4-アニリノアントラキノン、1-アミノ-2-シアノ-4-アニリノ(またはシクロヘキシルアミノ)アントラキノン、1-ヒドロキシ-2-(*p*-アセトアミノフェニルアゾ)-4-メチルベンゼン、3-メチル-4-(ニトロフェニルアゾ)ピラゾロン、3-ヒドロキシキノフタロン等が好ましい。

[0093] 前記塩基性染料としては、例えば、マラカイトグリーン、メチルバイオレット等を用いることができる。中でも、前記塩基性染料としては、酢酸ナトリウム、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラート等で変性した染料等が好ましい。

[0094] (実施の形態5)

図5は本発明のセキュリティ用再帰性反射シート原反の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート原反10は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5および金属層6の順に、積層されて構成されている。前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5および金属層6については、実施の形態1で前述のとおりである。例えばこのセキ

セキュリティ用再帰性反射シート原反10の、金属層6上に、粘着剤層7を形成することにより、セキュリティ用再帰性反射シート100を得ることができる。粘着剤層7は、実施の形態1で前述のとおりである。

[0095] (実施の形態6)

つぎに、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例を説明する。図6〜10中、1は表面層、2はバインダー層、3は高屈折率ガラスビーズ、4は印刷樹脂層、5は焦点層である。

[0096] 前記方法は、上述のように、表面層1上にバインダー層2を積層し(図6参照)、前記バインダー層2上に印刷して印刷樹脂層4を形成し(図7参照)、前記印刷樹脂層4を常温で硬化させ、前記バインダー層2に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層2を加熱し、高屈折率ガラスビーズ3を前記印刷樹脂層4が形成されていない部分の前記バインダー層2に埋め込み(図8および9参照)、前記バインダー層2上に焦点層5を積層し(図10参照)、前記焦点層5上に金属層を形成し、前記金属層上に粘着剤層を形成することを含む。

[0097] 表面層1上にバインダー層2を積層する工程は、前記バインダー層2の乾燥膜厚が、使用する高屈折率ガラスビーズ3の粒子径の10〜90%、好ましくは20〜80%、さらに好ましくは30〜70%の厚さになるように、前記バインダー層形成用樹脂を含む溶液を塗布し、常温乾燥もしくは加熱乾燥により溶剤を揮散させることにより行うことができる。前記溶剤の揮散は、前記バインダー層形成用樹脂が加熱により硬化が進行する温度以下で加熱して行うのが好ましい。前記溶剤の揮散後、形成した前記バインダー層のプローブタックは、 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の環境温度で例えば0〜40gf(0〜392mN)、好ましくは0〜30gf(0〜294mN)、さらに好ましくは0〜20gf(0〜196mN)になるのが好適である。

[0098] 一般的には前記バインダー層2を作製する速度よりも、前記バインダー層2上に印刷して印刷樹脂層4を形成する印刷工程の速度の方がはるかに速い為、次工程の印刷樹脂層4の印刷工程に移る場合にバインダー層2のシートを仕上がりの状態で一度巻き上げる必要がある。この時、前記バインダー層2のプローブタックが $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の環境温度で40gf(392mN)以下であれば、巻き上げ時に前記バインダー層2の

シートにブロッキング現象が発生するのを抑制できて、好ましい。また、前記印刷樹脂層4の印刷時に、ガイドロールに前記バインダー層2が接着せずにスムーズに走行できるので好ましい。

- [0099] 前記プローブタックとは、プローブタックテスター(ニチバン株式会社製、ASTM D-2979に準拠)で、5mmφのステンレススチール製表面仕上げAA#400研磨及び鏡面のプローブロッドを用いて、剥離速度1cm/秒、測定荷重9.8±0.1g(真鍮製)、接触時間1秒、測定環境23±2℃、相対湿度65±5%の試験条件で測定したタック強度を意味する。
- [0100] 前記バインダー層2上に印刷して印刷樹脂層4を形成する工程は、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、フレキソ印刷、凸版印刷等公知の方法で行うことができる。
- [0101] 前記印刷樹脂層4を常温で硬化させる工程は、例えば、常温で7日間、好ましくは10日間、より好ましくは14日間行うことができる。
- [0102] 前記バインダー層2に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層2を加熱する工程は、前記バインダー層2を形成する樹脂の種類によって異なるが、例えば90〜110℃、好ましくは100〜120℃、より好ましくは110〜130℃で行うことができる。また加熱時間は、例えば0.5〜1分、好ましくは1〜2分、より好ましくは1.5〜3分である。
- [0103] 高屈折率ガラスビーズ3を前記印刷樹脂層4が形成されていない部分の前記バインダー層2に埋め込む工程は、例えば、バインダー層2を加熱して粘着性を持たせ、その後、表面層1、バインダー層2および印刷樹脂層4を含む積層物を、ガラスビーズを含む槽中に通過させたり、高屈折率ガラスビーズ3を前記積層物のバインダー層2の表面に散布させたりする。そうすれば、前記高屈折率ガラスビーズ3は前記バインダー層2の粘着性のある領域にのみ付着し、タックのない領域には付着しない。その後さらに加熱を進行させれば前記ガラスビーズ3は前記バインダー層2に沈み込み固着される。その後、余剰の前記ガラスビーズ3は真空バキュームで吸引したり、水洗などにより除去すれば好適である。
- [0104] 前記バインダー層2上、前記印刷樹脂層4上及び前記高屈折率ガラスビーズ3上に焦点層5を積層する工程は、前記焦点層用樹脂組成物の溶液を、焦点層5として最

適な乾燥膜厚が得られる様に塗布した後、常乾もしくは加熱により乾燥することにより行うことができる。前記乾燥条件は、前記焦点層用樹脂の種類、焦点層用樹脂中の反応性官能基の種類、硬化剤の種類および溶剤の種類に応じて適宜決定することができる。前記塗布は、ナイフコーター、コンマコーター、ロールコーター、リバーロールコーター、フローコーターの如き塗装装置を使用しても、スプレー塗装してもよい。

[0105] 前記焦点層5上に金属層を形成する工程は、通常の蒸着法、スパッタリング法、転写法、プラズマ法等を用いて行うことができる。特に作業性の面から、蒸着法、スパッタリング法が好ましく用いられる。

[0106] 前記金属層上に粘着剤層を形成する工程は、従来公知の通常の方法に従い、行うことができる。

[0107] (実施の形態7)

つぎに、前記表面層が、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層とを含み、前記染料移行防止樹脂層は、ガラス転移温度(T_g)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層である本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例を説明する。この製造方法は、前記のように、表面樹脂層を準備し、前記表面樹脂層上に画像形成樹脂層を形成し、前記画像形成樹脂層上に染料移行防止樹脂層を形成し、前記染料移行防止樹脂層上にバインダー層を積層し、前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成し、前記印刷樹脂層を常温で硬化させ、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱し、高屈折率ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込み、前記バインダー層上、前記印刷樹脂層上及び前記高屈折率ガラスビーズ上に焦点層を積層し、前記焦点層上に金属層を形成し、前記金属層上に粘着剤層を形成することを含む。前記表面樹脂層は、前記の表面樹脂層の形成材料である樹脂を、溶液流延法(キャスト法)等の加工方法にて、フィルム状に形成して準備してもよい。前記画像形成樹脂層を、前記表面樹脂層上に形成する工程は、例えば、画像

形成樹脂層の前記材質の溶液を、前記表面樹脂層上に塗布し、ついで乾燥することにより行うことができる。前記染料移行防止樹脂層を、前記画像形成樹脂層上に形成する工程は、例えば、前記染料移行防止樹脂層の前記ビニル系樹脂を前記画像形成樹脂層上に塗布し、ついで乾燥することにより行うことができる。前記染料移行防止樹脂層上にバインダー層を積層する工程は、実施の形態6の表面層1上にバインダー層2を積層する工程と同様である。前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成する工程、前記印刷樹脂層を常温で硬化させる工程、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱する工程、高屈折率ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込む工程、前記バインダー層上、前記印刷樹脂層上及び前記高屈折率ガラスビーズ上に焦点層を積層する工程、前記焦点層上に金属層を形成する工程、および前記金属層上に粘着剤層を形成する工程は、実施の形態6と同様である。

[0108] (実施の形態8)

次に、前記表面層が、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層とを含み、前記染料移行防止樹脂層が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムである本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例を説明する。この製造方法は、前記のように、染料移行防止樹脂層として前記2軸延伸フィルムを準備し、前記染料移行防止樹脂層上にバインダー層を積層し、前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成し、前記印刷樹脂層を常温で硬化させ、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱し、高屈折率ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込み、前記バインダー層上、前記印刷樹脂層上及び前記高屈折率ガラスビーズ上に焦点層を積層し、前記焦点層上に金属層を形成し、別途離型フィルム上に形成した粘着剤層を前記金属層上に向かい合うように貼り合わせ、前記金属層上に粘着剤層を形成し、前記離型フィルムで前記粘着剤層を保護した後、前記染料移行防止樹脂層上に前記画像形成樹脂層を形成し、前記画像形成樹脂層上に前記表面樹脂層を形成

することを含む。前記染料移行防止樹脂層は、例えば、ポリエステルフィルムを2軸延伸して準備することができる。前記染料移行防止樹脂層上にバインダー層を積層する工程は、実施の形態6の表面層1上にバインダー層2を積層する工程と同様である。前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成する工程、前記印刷樹脂層を常温で硬化させる工程、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱する工程、高屈折率ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込む工程、前記バインダー層上、前記印刷樹脂層上及び前記高屈折率ガラスビーズ上に焦点層を積層する工程、前記焦点層上に金属層を形成する工程、前記金属層上に粘着剤層を形成する工程は、実施の形態6と同様である。前記染料移行防止樹脂層上に前記画像形成樹脂層を形成する工程は、例えば、画像形成樹脂層の前記材質の溶液を、前記染料移行防止樹脂層上に塗布し、ついで乾燥することにより行うことができる。前記画像形成樹脂層上に前記表面樹脂層を形成する工程は、前記の表面樹脂層の形成材料である樹脂を、前記画像形成樹脂層上に塗布し、ついで乾燥することにより行うことができる。

[0109] (実施の形態9)

つぎに、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの一例を説明する。図11は本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの一例を示す断面図である。セキュリティ用画像付再帰性反射シート500は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。前記表面層1は、表面樹脂層11、印刷層22(染料染色層50を含む)および染料移行防止樹脂層13の順に積層されて構成されている。

[0110] 前記バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、粘着剤層7、表面樹脂層11および染料移行防止樹脂層13については、実施の形態3で前述のとおりである。前記焦点層と前記金属層の間に、更に自己破壊性層を含むのが好ましい。この自己破壊性層については、実施の形態2で前述のとおりである。また、更に自己破壊性層を含み、前記金属層と前記自己破壊性層との間に、前記粘着剤層が配置されるのが好ましい。この自己破壊性層については、実施の形態3で前述の通りである。

- [0111] 前記印刷層22は、前記昇華性染色剤により層の厚み方向に画像が形成された層であり、染料染色層50を含むこと以外は、前記画像形成樹脂層12と同様の構成である。前記染料染色層50は、層の厚み方向に、前記昇華性染色剤により画像が形成された層である。
- [0112] (実施の形態10)
- つぎに、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法の一例を説明する。
- [0113] 前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法は、前述のように、転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させ、その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させて、印刷層を得、前記転写紙を除去することを特徴とする。なお、この本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法で用いる本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記表面樹脂層、前記画像形成樹脂層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層および前記粘着剤層をこの順に備えるものである。
- [0114] 転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷する工程は、例えば、電子写真法、静電記録法、インクジェット法、感熱転写法等を用いて行うことができる。
- [0115] 前記転写紙としては、一般に市販されているインクジェット用印刷用紙、昇華転写用紙等を用いることができる。
- [0116] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させる工程は、例えば、転写紙の印刷面を該セキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に当て、前記転写紙と前記表面樹脂層との間の空気を排除して十分に密着させて行うことができる。
- [0117] 前記加熱処理方法としては、例えば、真空加熱圧着機やオープン乾燥機、遠赤外線加熱装置等を用いて約100〜約200℃、数10秒から数分間加熱する方法を用いることができる。前記加熱により、前記昇華性染色剤が転写紙上から昇華して前記表

面樹脂層11を透過し、画像形成樹脂層12へ移行して、画像形成樹脂層12の内部に拡散染色され、画像を形成する。従って、前記画像形成樹脂層12の厚み方向に画像を形成することができ、染料染色層50を含む印刷層22が得られる。

[0118] (実施の形態11)

つぎに、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法の一例を説明する。図12中、9は剥離性インク受容層、11は表面樹脂層、12は画像形成樹脂層、13は染料移行防止樹脂層、2はバインダー層、3は高屈折率ガラスビーズ、4は印刷樹脂層、5は焦点層、6は金属層および7は粘着剤層である。

[0119] 前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法は、前述のように、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層上に、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層からフィルム状態で剥離することが可能である剥離性インク受容層を形成し(図12参照)、前記インク受容層に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させて、印刷層を得、前記剥離性インク受容層を剥離することを特徴とする。なお、この本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法で用いる本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記表面樹脂層、前記画像形成樹脂層、前記染料移行防止樹脂層、前記バインダー層、前記高屈折率ガラスビーズ、前記印刷樹脂層、前記焦点層、前記金属層および前記粘着剤層をこの順に備えるものである。

[0120] 前記剥離性インク受容層9としては、例えば、親水性樹脂から製造されてもよい。前記親水性樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、未変性および変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、アクリルウレタン、酢ビ系、無水マレイン酸共重合体、アルキルエステルのNa塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、デンプン、SBRラテックス、NBRラテックス、セルロース系樹脂、アミド系樹脂、メラミン系樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、これらをカチオン変性したもの、また、親

水基を付加したもの等を1種または2種以上使用することができる。

[0121] 前記剥離性インク受容層9には、シリカ、クレー、タルク、珪藻土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、チタン等のフィラーを添加してもよい。

[0122] 前記剥離性インク受容層9は、前記樹脂材料の溶液を前記表面樹脂層11上に塗布し、加熱乾燥して形成することができる。

[0123] 前記剥離性インク受容層9に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷する方法としては、熱転写、静電印刷、グラビア印刷、インクジェット法等が挙げられる。中でも、前記印刷方法としては、インクジェット法が好ましい。簡便にフルカラー印刷が可能だからである。インクジェット法でも、特にオンデマンド型がインクの使用効率の点から経済的であり好ましい。

[0124] 前記加熱方法としては、例えば、真空加熱圧着機やオープン乾燥機、遠赤外線加熱装置等を用いて約100～約200℃、数10秒から数分間加熱する方法を用いることができる。加熱温度としては、150～200℃がより好ましい。昇華性染色剤の昇華をより短時間で効率よく行い作業性を良くするからである。また、加熱前に、印刷された前記剥離性インク受容層9の表面は、指触乾燥レベルまで乾燥させておくのが好ましい。加熱処理した時に、昇華性染色剤が均一に拡散できるからである。

[0125] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、粘着剤層の上に、離型紙、離型フィルム等の離型材と貼り合せてもよい。前記離型材は、特に限定されず、公知ものを用いることができる。

[0126] 実施例

以下実施例を用いて更に具体的に説明する。以下の実施例において「部」は重量部を示す。また「%」は重量%を意味する。

実施例 1

[0127] まず、表面層1として2軸延伸ポリエステルフィルムを準備し、前記表面層1上に、バインダー層2を形成するための樹脂組成物を乾燥膜厚が約30 μ mになるように塗布し、70℃で5分間加熱乾燥して溶剤を揮発させ、バインダー層2を形成し、表面層1とバインダー層2の積層体を得た。この時のバインダー層2を形成する樹脂組成物の配合は、ベッコライトM-6401-50(大日本インキ化学工業株式会社製、オイルフリ

ーアルキッド樹脂、固形分50%)の5部、スーパーベッカミンJ-820-60(大日本インキ化学工業株式会社製、ブチル化メラミン樹脂、固形分60%)の1.5部、ベッカミンP-198(大日本インキ化学工業株式会社製、硬化触媒)の0.5部、オレフィン系特殊共重合物 エルバロイ551(三井デュポンポリケミカル株式会社製、THF25%溶液)70部、アクリル系樹脂(スチレン/メチルメタクリレート/軟質モノマーからなり、Tgが50℃、水酸基価が約14)15部(固形分45%)、エポキシ系可塑剤 O-130P(旭電化工業株式会社製)3部である。

- [0128] この時点の前記バインダー層2のプローブタック強度は3gf(29.4mN)であった。前記プローブタックは、プローブタックテスター(ニチバン株式会社製 ASTM D-2979に準拠)で、5mmφのステンレススチール製表面仕上げAA#400研磨及び鏡面のプローブロッドを用いて、剥離速度1cm/秒、測定荷重 9.8 ± 0.1 g(真鍮製)、接触時間1秒、測定環境 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ の試験条件で測定したタック強度である。
- [0129] 前記積層体のシートを巻き上げ、つぎに前記バインダー層2上にグラビア印刷機で印刷樹脂層4を形成する樹脂組成物を用いてマークを印刷して印刷樹脂層4を形成し、表面層1、バインダー層2および印刷樹脂層4の積層体を得た。印刷樹脂層4を形成する樹脂組成物の配合は、水酸基含有アクリル樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、固形分45%、溶剤はキシレン、酢酸ブチル、トルエン、水酸基価45)が100部、硬化剤としてイソシアネートプレポリマー(大日本インキ化学工業株式会社製、固形分75%、溶剤は酢酸エチル、NCO含有率15%)が23部、ブチルセロソルブアセテート10部である。
- [0130] つぎに、前記積層体に常温において約1週間のエージングを行い、前記印刷樹脂層4の硬化を進行させた。つぎに、前記積層体を120℃で1分加熱して前記バインダー層2に粘着性を発現させた。前記印刷樹脂層4側から、高屈折率ガラスビーズ(酸化チタンを主成分とする屈折率2.23、粒子径67-73μmの高屈折率ガラスビーズ)3を散布して、前記バインダー層2に付着させ、ついで140℃で5分間加熱し、前記高屈折率ガラスビーズ3を前記バインダー層2の粘着性のある領域にのみ埋め込み、固着した。

- [0131] つぎに、前記積層体の前記バインダー層2、印刷樹脂層4及び前記高屈折率ガラスビーズ3の上に、焦点層5を形成する樹脂組成物を乾燥膜厚が $16\mu\text{m}$ になるように塗布し、 100°C で10分間加熱乾燥し、さらに 140°C で10分間乾燥して溶剤を揮発させ、焦点層5を形成し、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4および焦点層5の積層体を得た。この焦点層5を形成する樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂、バーノックL8-974(大日本インキ化学工業株式会社製)100部とスーパーベッカミンJ-820-60(大日本インキ化学工業株式会社製)の10部である。
- [0132] つぎに、前記積層体の前記焦点層5の上に、アルミニウム(金属層6の材料)を、 50\AA の膜厚となるように真空蒸着法により付着させ、前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5および金属層6を含む積層物(本発明のセキュリティ用再帰性反射シート原反)を得た。
- [0133] 別途用意した2軸延伸ポリエステル離型フィルム(片面にシリコンコートし、別の片面に帯電防止加工をして、かつアニール加工を施した。厚さ $50\mu\text{m}$ 。帝人デュポンフィルム社製、商品名A-31、 150°C で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.4%) (離型材14) 上に、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016(大日本インキ化学工業社製)約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K(大日本インキ化学工業社製、粘着剤用硬化剤キレートタイプ)約2部、チヌビン900約2部、紫外線吸収剤チヌビン900を0.2部配合した混合溶液を、乾燥膜厚が $40\mu\text{m}$ になるよう塗布し、約 100°C で約5分間加熱乾燥を行って粘着剤層7を形成した。それを、前記粘着剤層7と前記積層体の金属層6とが向かい合うようにして貼り合わせて、離型材付き本発明のセキュリティ用再帰性反射シートを得た(図14参照)。
- [0134] 前記セキュリティ用再帰性反射シートを表面層1側から視認すれば、前記印刷樹脂層4が形成するマークは金属調に視認できる。また、前記セキュリティ用再帰性反射シートに夜間ライトを照射すれば、前記マーク部以外は再帰反射効果によって明るく輝き、前記マーク部は暗く、該コントラストにより前記セキュリティ用再帰性反射シートのマークは鮮明に視認できた。

実施例 2

- [0135] 2軸延伸ポリエステルフィルム(表面層1)の代わりに 150°C で30分加熱した時のフ

ィルムの巻き取り方向の収縮率が0.5%である2軸延伸ポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム社製、商品名HSLF8W)を用いた以外は、実施例1と同様にしてバインダー層2および印刷樹脂層4を形成し、高屈折率ガラスビーズ3を埋め込み、焦点層5を形成した。なお、前記2軸延伸ポリエステルフィルムは、表面層1としてではなく、染料移行防止樹脂層13として用いた。従って、得られた積層体は、染料移行防止樹脂層13、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4および焦点層5の積層体である。

[0136] つぎに、前記積層体の前記焦点層5の上に、付加型剥離用シリコーンを用いてグラビアコーターで、所定のパターンとして「OFFICIAL USE」の文字をシートの流れ方向と幅方向に当間隔で印刷した。前記付加型剥離用シリコーンは、配合液(GE東芝シリコーン社製、XSR7029A/XSR7029B/XSR7029C/n-ヘキサン=100/15/3/482)である。前記印刷後、140℃で60秒加熱乾燥して、自己破壊性層8を形成した。ついで、25℃で24時間養生後に、前記自己破壊性層8の上に、実施例1と同様にして金属層6を形成し、染料移行防止樹脂層13、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、自己破壊性層8および金属層6の積層体を得た。つぎに、実施例1の場合と同様に金属層6上に粘着剤層7及び離型フィルム(離型材14)を積層した。

[0137] つぎに、前記積層体の前記染料移行防止樹脂層13の上に、画像形成樹脂層12を形成する樹脂組成物の溶液を、乾燥膜厚が約30 μ mになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、画像形成樹脂層12を得た。得られた画像形成樹脂層12に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は5%未満であった。なお、前記画像形成樹脂層12を形成する樹脂組成物の配合は、パーノックD6-439(大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固形分水酸基価140、不揮発分80%)が約100部、硬化剤としてパーノックDN-980(大日本インキ化学工業社製ポリイシアネートプレポリマー、不揮発分75%)を約82部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

[0138] つぎに、前記画像形成樹脂層12の上に、表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の溶液を乾燥膜厚が約20 μ mになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を

行い、表面樹脂層11を形成した。このようにして、離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートを得た(図15参照)。

- [0139] 前記表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の配合は、フッ素系樹脂として重量平均分子量約45000なるヘキサフルオロプロピレン／エチルビニルエーテル／ベオバ9／アジピン酸モノビニル＝50／15／20／15(重量比)共重合体の溶液(「ベオバ9」：ジャパン エポキシ レジン社製商品名、分岐脂肪酸のビニルエステル、溶剤はトルエン／*n*-ブタノール＝70／30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%)が約100部、エポキシ当量170なるソルビトールポリグリシジルエーテルが約7.4部、ジアザビスクロオクタンが約0.6部、DICTON WHITE A-5260(酸化チタン、固形分75%)12部、(チヌビン900(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)が約1部、チヌビン292(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ヒンダードアミン系光安定剤)が約1部である。

実施例 3

- [0140] 別途準備したインクジェット方式の一種であるピエゾ方式のプリンター(武藤工業社製RJ-6000)により、転写紙(Gradess S-coat Paper)に画像を印刷した。この時使用した昇華型インクジェット用インクは、昇華性染料を含有する紀和化学工業社製インクジェット用インク(シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタの6色セット)であった。実施例2で得た離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートの表面樹脂層11と、前記転写紙の印刷面とが接するように、重ね合わせ、ヒートバキュームアプリーケーター(HUNT EUROPE社製 VacuSeal 4468)で、真空度 3.99×10^3 Pa (30mmHg)にて設定温度約170℃で約7分間加熱圧着処理をした。その結果、前記転写紙に印刷されたカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像が、セキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12に拡散染色されて画像が転写され、印刷層22を得て、次いで前記転写紙を剥離して、離型材付きセキュリティ用画像付再帰性反射シートを得た(図16参照)。
- [0141] 前記離型フィルム(離型材)を剥がして、このセキュリティ用画像付再帰性反射シートを車両のリヤウィンドウに車外から貼り付けたところ、昼夜(夜間はライトを照射)に関わらずカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード

等が鮮明に視認できた。さらにマークも昼夜に関わらず鮮明に視認できた。また個別情報を入力したバーコードはバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートを剥がしたところ、リヤウインドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の印刷部分と金属層との間で剥離が生じて、前記リヤウインドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の文字が現れた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートにも前記自己「OFFICIAL USE」が金属層の抜き文字で残り、セキュリティ用画像付再帰性反射シートを該リヤウインドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。

実施例 4

- [0142] まず、表面樹脂層11を形成する。ポリエステルフィルム(支持フィルム)上に乾燥膜厚が約20 μ mになる様に、表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の溶液を塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、前記支持フィルム上に表面樹脂層11を形成した。前記表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の配合は、フルオネートK-703(大日本インキ化学工業社製、重量平均分子量40000、固形分水酸基価72、不揮発分約60%) (フッ素系樹脂)が約100部、バーノックDN-950(硬化剤)が約25部、チヌビン900(紫外線吸収剤)が約1部、DICTON WHITE A-5260(酸化チタン、固形分75%)が15部、チヌビン292(酸化防止剤)が約1部である。
- [0143] つぎに、前記表面樹脂層11上に、ポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331(大日本インキ化学工業社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約55kg/cm²)を用い、乾燥膜厚が約20 μ mになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、画像形成樹脂層12を形成した。得られた画像形成樹脂層に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は3%未満であった。
- [0144] つぎに、前記画像形成樹脂層12の上に、前記参考例2で合成されたアクリル系共重合体(a-2)が約100部、硬化剤としてバーノックDN-950(大日本インキ化学工

業社製、不揮発分75%)を約50部、配合した樹脂組成物を乾燥膜厚が約15 μ mになるように塗布し、約140℃で約10分間乾燥を行い、染料移行防止樹脂層13を形成した。

- [0145] 前記染料移行防止樹脂層13上に、実施例2と同様にしてバインダー層2を形成した。以下、実施例2の場合と同様にして印刷樹脂層4を形成し、高屈折率ガラスビーズ3を埋め込み、焦点層5、自己破壊性層8、金属層6、粘着剤層7および離型フィルム(離型材)を積層して、離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートを得た(図15参照)。

実施例 5

- [0146] 実施例4で得た離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートの表面樹脂層11上に、水性フッ素樹脂として大日本インキ化学工業社製フルオネートFEM-600(固形分45%)を使用して乾燥膜厚が約15 μ mになるように塗布し、約110℃で約5分間加熱乾燥した。続いて前記乾燥膜上に乾燥膜厚が約30 μ mになるようにインクジェット受理剤として高松油脂社製MZ-100(非晶質二酸化珪素、ポリウレタンおよびビニル系樹脂の混合物、固形分15%、固形分中の多孔質顔料含有率:約56%)を塗布し、約110℃で約5分の加熱乾燥し、剥離性インク受容層9を形成した(図17参照)。
- [0147] 前記剥離性インク受容層9上に、実施例3と同様にして画像を印刷した。つぎに熱風乾燥機(ヤマト科学社製Fine Oven DF6L)を約170℃に設定し、約7分間加熱処理して、前記セキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12にカラー車両、発行日、公章、所有者の郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像を拡散浸透させて画像を転写させ、印刷層を得て、つぎに剥離性インク受容層9をフィルム状態で剥離して、離型材付きセキュリティ用画像付再帰性反射シートを得た(図16参照)。
- [0148] 前記離型フィルム(離型材)を剥がして、得られたセキュリティ用画像付再帰性反射シートを車両のリヤウィンドウに車外から貼り付けたところ、昼夜(夜間はライトを照射)に関わらずカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等が鮮明に視認できた。さらにセキュリティ用画像付再帰性反射シート中のマークも昼夜に関わらず鮮明に視認できた。また個別情報を入力したバーコードはバ

ーコードリーダーで情報を読み取ることができた。さらにマークも昼夜に関わらず鮮明に視認できた。また個別情報を入力したバーコードはバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートを剥がしたところ、リヤウィンドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の印刷部分と金属層との間で剥離が生じて、前記リヤウィンドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の文字が現れた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートにも前記自己「OFFICIAL USE」が金属層の抜き文字で残り、セキュリティ用画像付再帰性反射シートを該リヤウィンドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。

[0149] (比較例1)

実施例2の画像形成樹脂層12の樹脂組成物の配合を下記のように変更する以外は、実施例2と同様にして、離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートを得た。

[0150] 前記画像形成樹脂層12の樹脂組成物の配合は、バーノックD6-439(大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固形分水酸基価140、不揮発分80%)が約100部、硬化剤としてバーノックDN-980(大日本インキ化学工業社製ポリイソシアネートプレポリマー、不揮発分75%)を約82部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部、高分子可塑剤であるポリエステル系可塑剤D620(株式会社ジェイ・プラス製、分子量約800)40部であった。得られた画像形成樹脂層に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は約22%であった。

[0151] 完成した離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートに実施例3と同様にしてカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等を前記セキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12に拡散染色させて画像を転写させ、印刷層を得た。得られた離型材付きセキュリティ用画像付再帰性反射シートの前記離型フィルム(離型材)を剥がして、車両のリヤウィンドウに車外から貼り付けたところ、バーコードリーダーで情報を読み取ることができなかった。この原因はバーコード

のバーのエッジに昇華性染料が滲み、その結果、バーの鮮明性が損なわれて、バーコードリーダーでの読み取りが不可能になったと考えられる。また、当該セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付けた後、65℃の環境に200時間放置したところ、前記画像のエッジが滲んで、画像の鮮明性が消失していた。

[0152] (比較例2)

実施例4の染料移行防止樹脂層13を作成する工程を省略する以外は、実施例4と同様にして、離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートを得た。

- [0153] 前記離型材付きセキュリティ用再帰性反射シートに実施例5と同様にしてカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等をセキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12に拡散染色させて画像を転写させ、印刷層を得た。得られた離型材付きセキュリティ用画像付再帰性反射シートの前記離型フィルムを剥がして、車両のリヤウィンドウに車外から貼り付けたところ、リヤウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。一方、前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付けた後、65℃の環境に200時間放置したところ、前記画像のエッジが滲んで、画像の鮮明性が消失していた。またバーコードのバーのエッジに昇華性染料が滲み、その結果、バーの鮮明性が損なわれて、バーコードリーダーで情報を読み取ることができなかった。

産業上の利用可能性

- [0154] 本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、車両等の窓ガラス外側に貼付されて、車両等の情報を表示する機能を有し、車両のナンバープレートの偽造を防止する用途にも適用できる。

請求の範囲

- [1] 表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用再帰性反射シートであって、
前記印刷樹脂層がマークを形成し、
前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、
前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、
前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とするセキュリティ用再帰性反射シート。
- [2] 前記バインダー層が、熱硬化型樹脂を含む組成物から形成されている請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [3] 前記焦点層と前記金属層の間に、更に自己破壊性層を含む請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [4] 前記自己破壊性層が、前記金属層との密着力が低い樹脂組成物から形成される請求項3に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [5] 更に自己破壊性層を含み、前記金属層と前記自己破壊性層との間に前記粘着剤層が配置される請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [6] 前記自己破壊性層が、ホログラムまたは回折格子を含むフィルムまたは脆弱なフィルムもしくは担持フィルムに規則的もしくは不規則的な剥離処理を施したフィルムである請求項5に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [7] 前記表面層及び前記バインダー層が、同一の樹脂組成物から形成されている請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [8] 加熱により昇華性染色剤を画像形成樹脂層内部に浸透させて着色することが可能であるセキュリティ用再帰性反射シートであって、前記表面層が、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記昇華性染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記昇華性染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記昇華性染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層とを含む請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

- [9] 前記染料移行防止樹脂層が、ガラス転移温度(T_g)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層である請求項8に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [10] 前記染料移行防止樹脂層の膜厚が、1 μm以上100 μm以下である請求項8に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [11] 前記染料移行防止樹脂層が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムである請求項8に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [12] 前記2軸延伸フィルムの150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である請求項11に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [13] 前記画像形成樹脂層が、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含有する樹脂層である請求項8に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。
- [14] 表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層および金属層をこの順に備える請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シートのためのセキュリティ用再帰性反射シート原反であって、
前記印刷樹脂層がマークを形成し、
前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、
前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シート原反の厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、
前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とするセキュリティ用再帰性反射シート原反。
- [15] 請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法であって、
表面層上にバインダー層を積層し、
前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成し、
前記印刷樹脂層を常温で硬化させ、
前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱し、
高屈折率ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダ

一層に埋め込み、

前記バインダー層上、前記印刷樹脂層上及び前記高屈折率ガラスビーズ上に焦点層を積層し、

前記焦点層上に金属層を形成し、

前記金属層上に粘着剤層を形成することを含むセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法。

- [16] 前記表面層が、表面から順に、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記昇華性染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記昇華性染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記昇華性染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層とを含み、

前記染料移行防止樹脂層上に前記バインダー層を積層することを含む請求項15に記載のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法。

- [17] 昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記昇華性染色剤を通過させる表面樹脂層と、

、

前記昇華性染色剤と親和性があり、前記昇華性染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層と、

前記昇華性染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層と、

バインダー層と、

高屈折率ガラスビーズと、

印刷樹脂層と、

焦点層と、

金属層と

粘着剤層とをこの順に備えるセキュリティ用画像付再帰性反射シートであって、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、

前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、

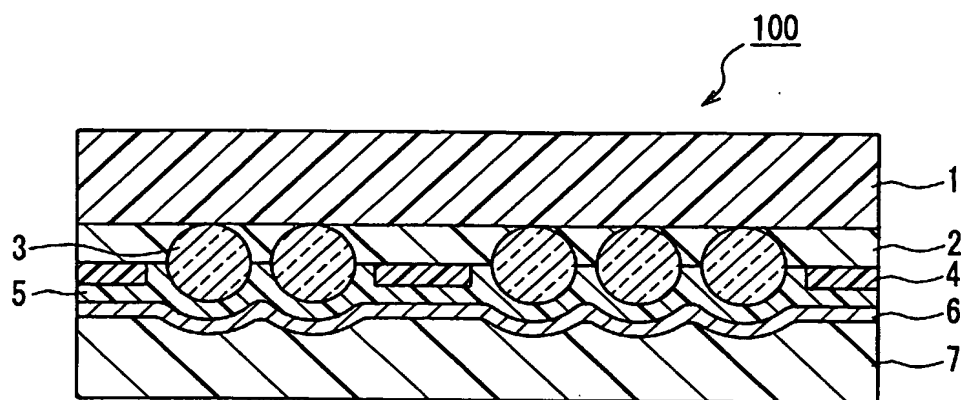
前記表面樹脂層方向から前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、

前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されているこ

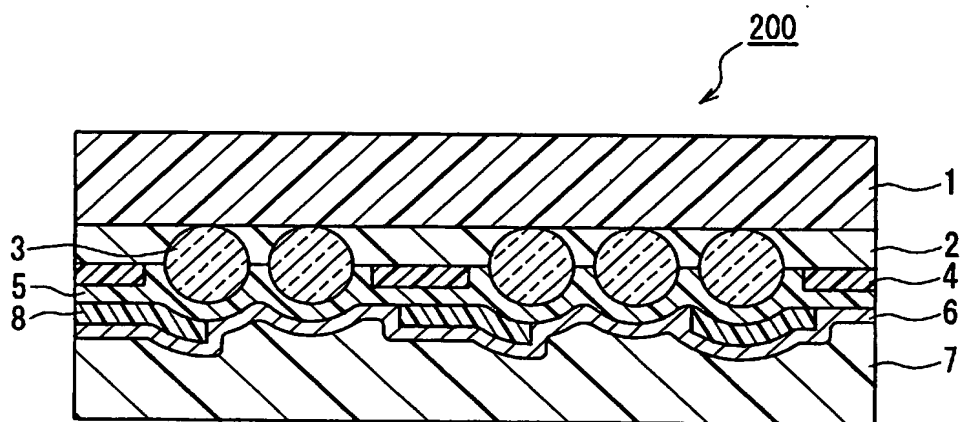
とを特徴とするセキュリティ用画像付再帰性反射シート。

- [18] 前記焦点層と前記金属層の間に、更に自己破壊性層を含む請求項17に記載のセキュリティ用画像付再帰性反射シート。
- [19] 請求項17に記載のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法であって、
転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、
請求項8に記載のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させ、
その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させて、印刷層を得、前記転写紙を除去することを特徴とするセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法。
- [20] 請求項17に記載のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法であって、
請求項8に記載のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層上に、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層と接していない面側は、前記昇華性染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記昇華性染色剤を昇華させて前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層からフィルム状態で剥離することが可能である剥離性インク受容層を形成し、
前記剥離性インク受容層に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、
その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させて、印刷層を得、前記剥離性インク受容層を剥離することを特徴とするセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法。

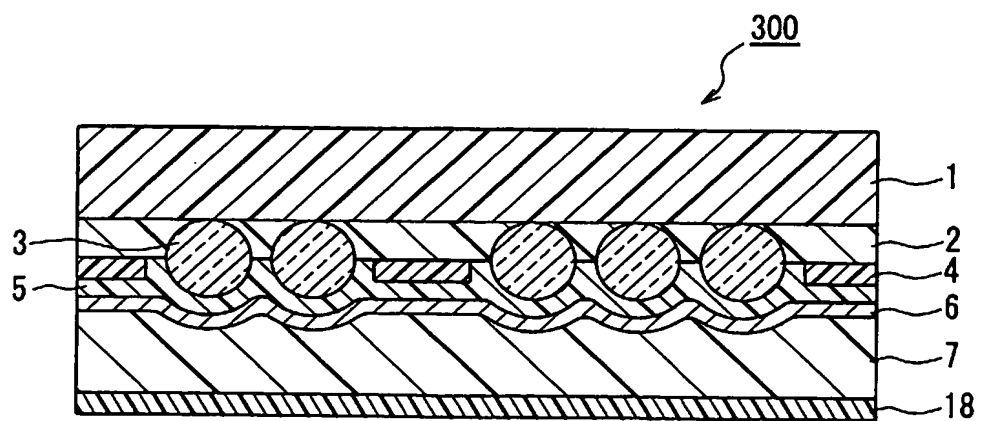
[図1]



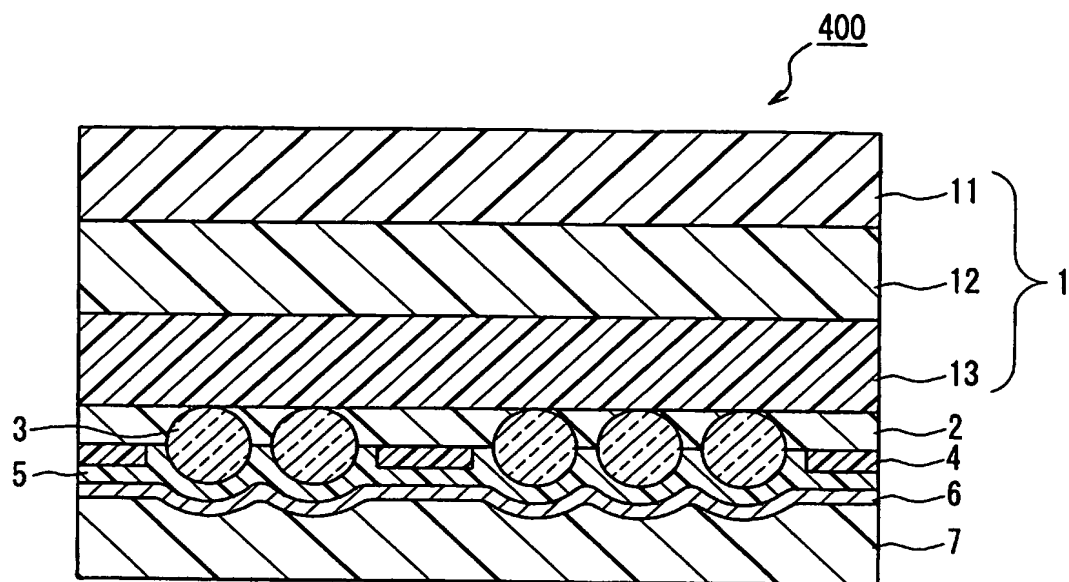
[図2]



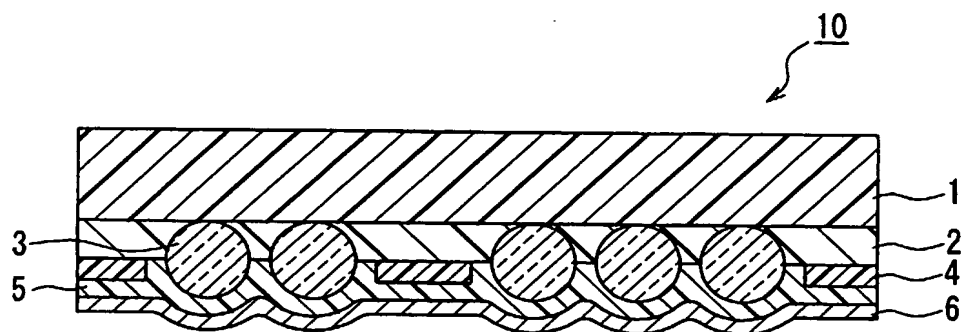
[図3]



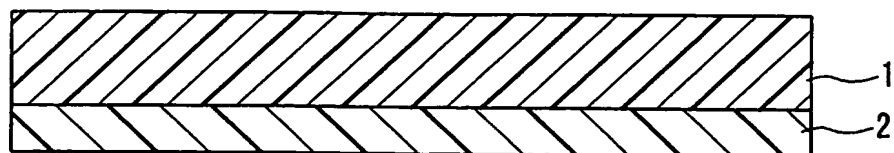
[図4]



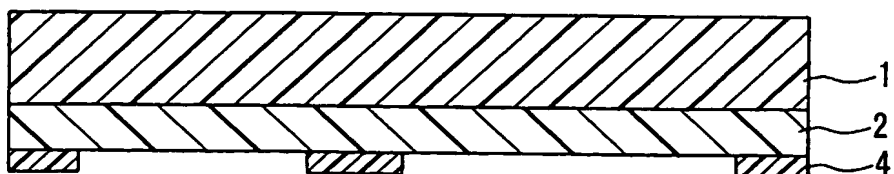
[図5]



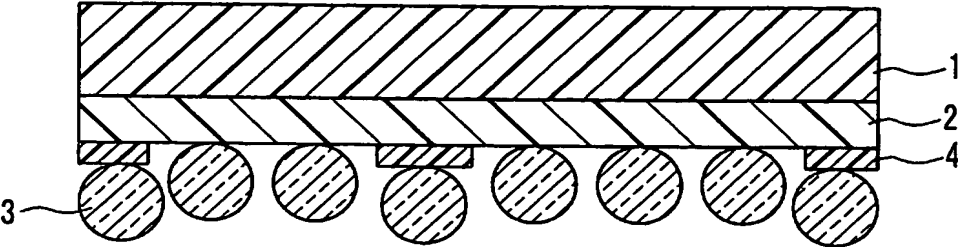
[図6]



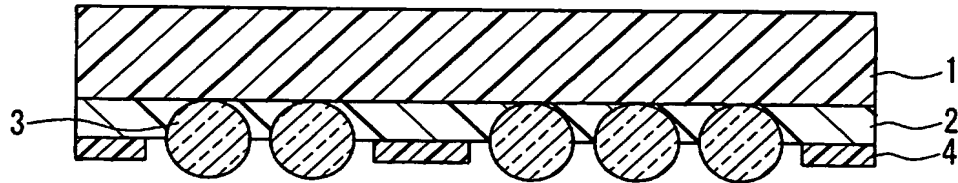
[図7]



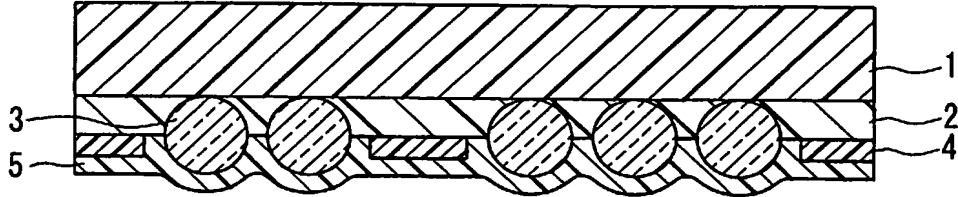
[図8]



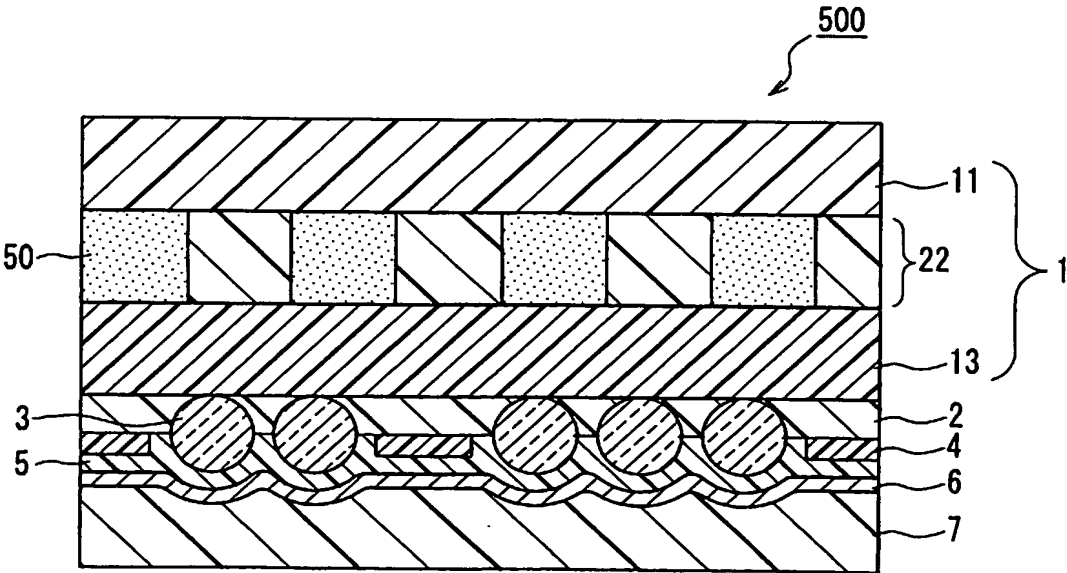
[図9]



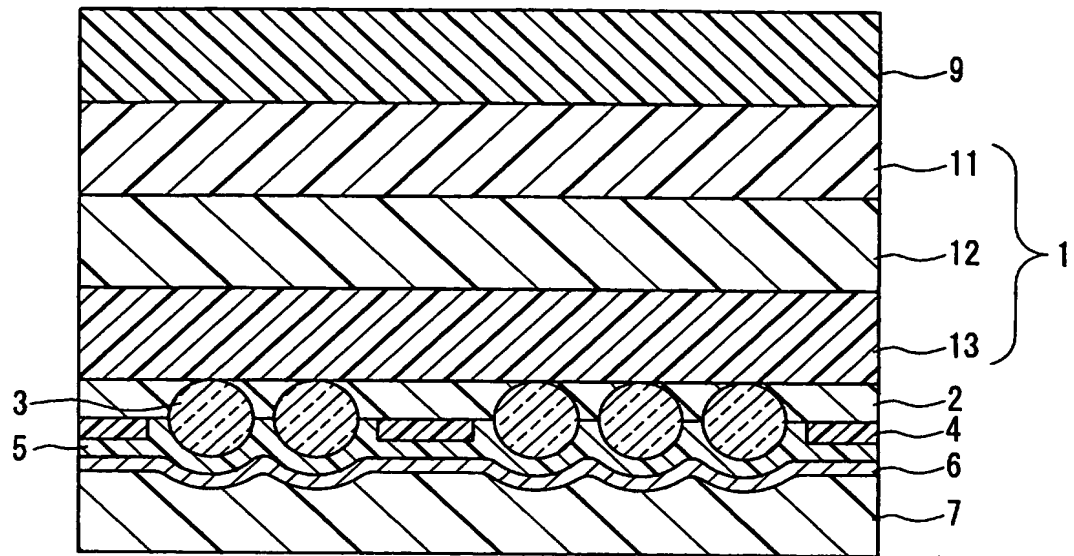
[図10]



[図11]



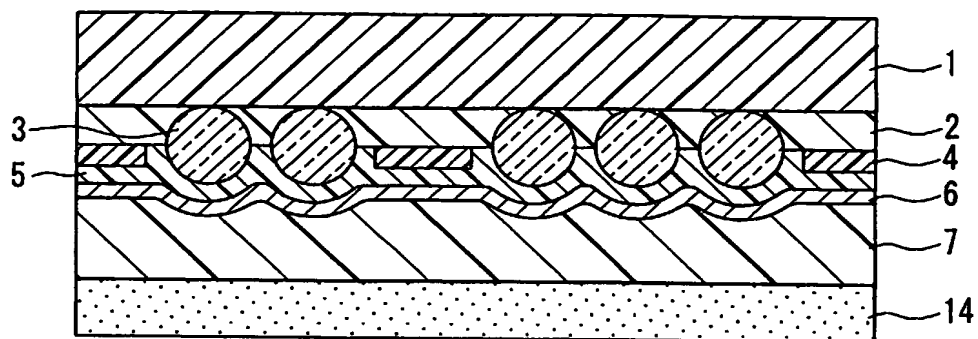
【図12】



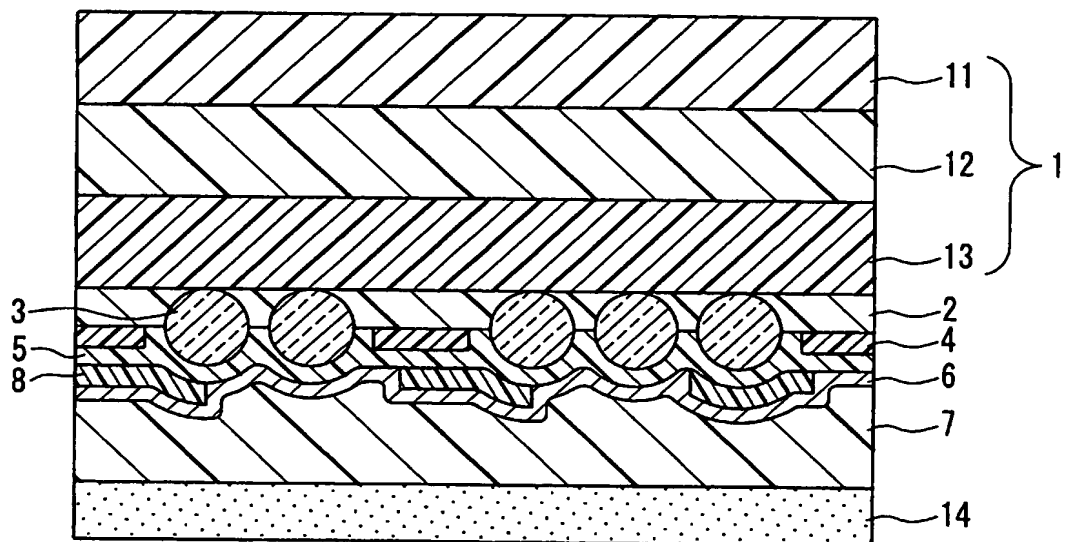
【図13】



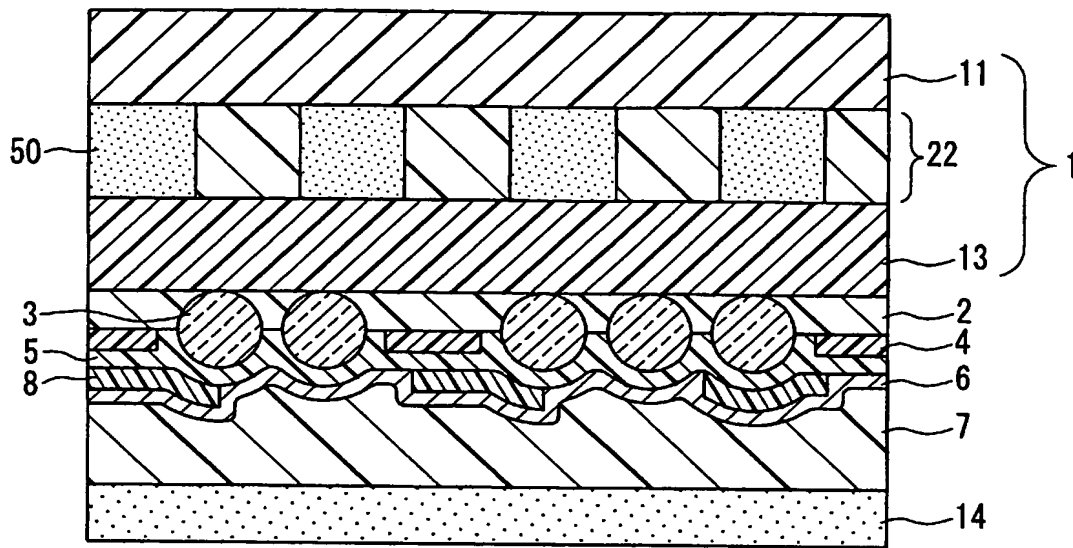
[図14]



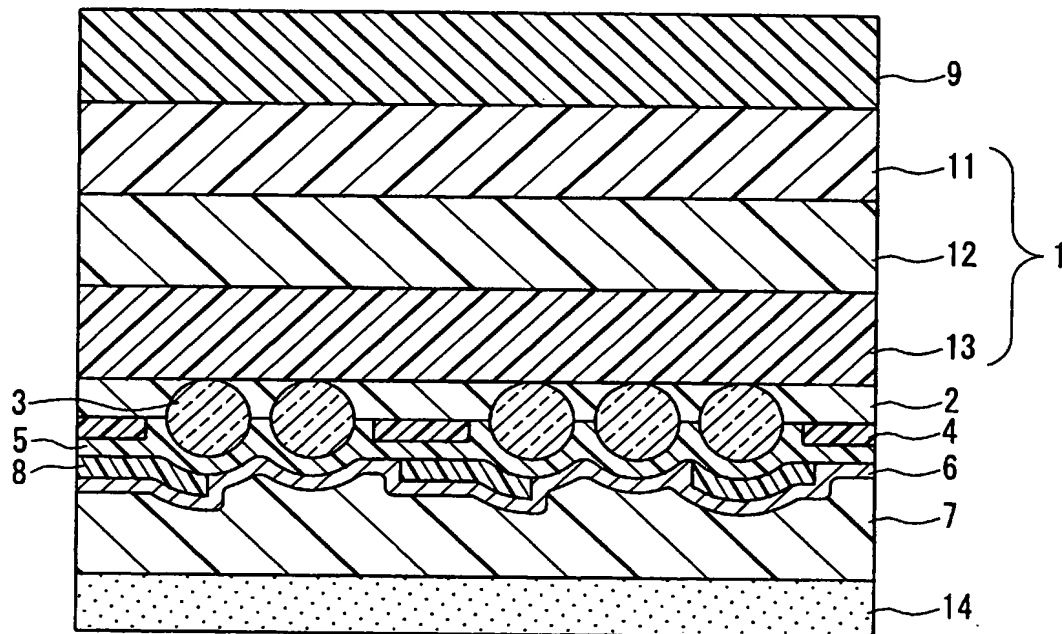
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/016854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G09F3/03, G09F13/16, B32B7/02, G02B5/128

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G09F3/03, G09F13/16, B32B7/02, G02B5/128

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-86701 A (Kiwa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 March, 1992 (19.03.92), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-20
A	JP 54-39764 B2 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 29 November, 1979 (29.11.79), Column 3, lines 41 to 42; Figs. 2, 4 (Family: none)	1-20
A	JP 4-11002 B2 (Yunichika Supakuraito Kabushiki Kaisha), 27 February, 1992 (27.02.92), Column 2, line 20 to column 3, line 3; column 3, lines 9 to 12; Fig. 1 (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2005 (08.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016854

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-14212 A (Kiwa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 January, 2002 (18.01.02), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-20
A	JP 61-40081 B2 (Vinsento Esupanikano, Maikeru R Raito), 08 September, 1986 (08.09.86), Column 6, lines 12 to 15 (Family: none)	1-20
A	JP 2002-67208 A (Izumi Sangyo Kabushiki Kaisha), 05 March, 2002 (05.03.02), Full text (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G09F3/03、G09F13/16、B32B7/02、G02B5/128

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G09F3/03、G09F13/16、B32B7/02、G02B5/128

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-86701 A (紀和化学工業株式会社) 1992. 03. 19, 全文、第1-3図 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 54-39764 B2 (東洋製罐株式会社) 1979. 11. 29, 第3欄第41-42行、第2, 4図 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 4-11002 B2 (ユニチカスパークライト株式会社) 1992. 02. 27, 第2欄第20行-第3欄第3行、第3欄第9-12行、第1図 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

赤木 啓二

2T

3156

電話番号 03-3581-1101 内線 3264

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-14212 A (紀和化学工業株式会社) 200 2. 01. 18, 全文、第1-3図 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 61-40081 B2 (ヴインセント エスパーニカノ、マ イケル・アール・ライト) 1986. 09. 08, 第6欄第12 -15行 (ファミリーなし)	1-20
A	J P 2002-67208 A (イズミ産業株式会社) 200 2. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-20